

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-263996

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
H01M 8/12

(21)Application number : 2002-065127

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP
KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE

(22)Date of filing : 11.03.2002

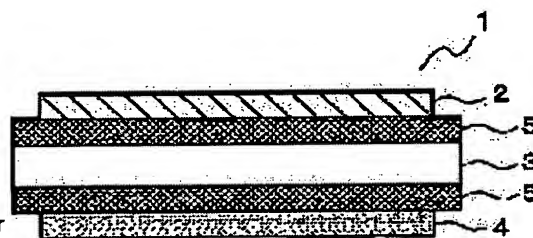
(72)Inventor : YAMADA TAKASHI
HOSHINO KOJI
INAGAKI TORU
YOSHIDA HIROYUKI
SASAKI TSUNEHISA

(54) SOLID OXIDE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve durability of a solid oxide fuel cell.

SOLUTION: The solid oxide fuel cell includes a power generating cell 1 with a fuel electrode layer 4 and an air electrode layer 2 disposed on both faces of a solid electrolyte layer 3, wherein intermediate layers 5, 5 comprising an oxide ion conductor or an electron - oxide ion mixed conductor are formed on both faces of the solid electrolyte layer 3. Through such a structure of the solid electrolyte layer 3, a uniform compressive stress is applied to both faces of the solid electrolyte layer 3 at baking, by contraction of the intermediate layers 5, 5, by which the solid electrolyte layer 3 is reinforced to prevent cracks of the power generating cell 1, and separation resistance of the solid electrolyte layer 3 and the fuel electrode layer 4 is improved and durability of the solid oxide fuel cell is enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The solid acid ghost mold fuel cell characterized by considering as the structure of forming the interlayer (5 5) who grows into both sides of said solid electrolyte layer (3) with an oxide ion conductor or an electronic-oxide ion mixed conductor in a solid acid ghost mold fuel cell equipped with the generation of electrical energy cel (1) which allotted and constituted the fuel electrode layer (4) and the air electrode layer (2) to both sides of a solid electrolyte layer (3), and applying compressive stress beforehand from both sides of the solid electrolyte layer (3) concerned.

[Claim 2] Said interlayer (5 5) is a solid acid ghost mold fuel cell according to claim 1 characterized by changing by $O(\text{Ce}, \text{Sm})_2$ (samarium addition Seria).

[Claim 3] A solid acid ghost mold fuel cell given in any of claim 1 characterized by forming said air electrode layer (2) and said fuel electrode layer (4), or claim 2 they are, after forming an interlayer in both sides of said solid electrolyte layer (3).

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the improvement in endurance of a solid acid ghost mold fuel cell especially about the solid acid ghost mold fuel cell which allotted and constituted the fuel electrode layer and the air electrode layer to both sides of a solid electrolyte layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the solid oxide fuel cell with the laminated structure whose solid electrolyte layer which consists of an oxide ion conductor was pinched between the air electrode layer (oxidizer electrode layer) and the fuel electrode layer, development is progressing as a fuel cell for a generation of electrical energy of the third generation. In a solid oxide fuel cell, fuel gas (H_2 , CO, etc.) is supplied for oxygen (air) to an air pole side at a fuel electrode side. As for the air pole and the fuel electrode, let all be porosity so that gas can reach an interface with a solid electrolyte.

[0003] The oxygen supplied to the air pole side reaches near the interface with a solid

electrolyte layer through the pore in an air electrode layer, it is this part, and receives an electron from an air pole and is ionized by oxide ion (O^{2-}). This oxide ion carries out spreading diffusion of the inside of a solid electrolyte layer toward the direction of a fuel electrode. The oxide ion which reached near the interface with a fuel electrode is this part, it reacts with fuel gas, produces resultants (H_2O , CO_2 , etc.), and emits an electron to a fuel electrode.

[0004] The electrode reaction at the time of using hydrogen for a fuel is as follows.

Air pole $\frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ [0005] : $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ Fuel electrode: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

Whole : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ Since a solid electrolyte layer functions also as a septum for not contacting fuel gas and air directly while it is the migration medium of oxide ion, it has precise structure of gas impermeability. This solid electrolyte layer has high oxide ion conductivity, it is chemically stable under the conditions from the oxidizing atmosphere by the side of an air pole to the reducing atmosphere by the side of a fuel electrode, it is necessary to constitute from an ingredient strong against a thermal shock, and, generally the fully stabilized zirconia (YSZ) which added yttria is used as an ingredient which satisfies these requirements.

[0006] On the other hand, each of air pole (cathode) layers which are electrodes, and fuel electrode (anode) layers needs to consist of high ingredients of electronic conduction nature. In the perovskite mold oxide ingredient and concrete target which are unsuitable as for a metal and have electronic conduction nature since an air pole ingredient must be chemically stable in the oxidizing atmosphere of the elevated temperature around 700 degrees C, it is $LaMnO_3$. Or generally $LaCoO_3$ or the solid solution which permuted a part of these La by Sr, calcium, etc. is used. Moreover, a fuel electrode ingredient has common cermet, such as metals, such as nickel and Co, or nickel-YSZ, and Co-YSZ.

[0007] There are a thing of an elevated-temperature actuation mold to operate at the elevated temperature around 1000 degrees C and a thing of a low-temperature actuation mold to operate at the low temperature around 700 degrees C in a solid acid ghost mold fuel cell. By making thin thickness of the fully stabilized zirconia (YSZ) which added the yttria which is an electrolyte as much as possible, the solid acid ghost mold fuel cell of a low-temperature actuation mold makes electrolytic resistance low, and the generation-of-electrical-energy cell improved so that it might generate electricity as a fuel cell also at low temperature is used for it.

[0008] Thus, while many researches accomplish conventionally about the material of the above-mentioned solid electrolyte layer and various amelioration accomplishes also about a generation-of-electrical-energy cell, it has resulted in current.

[0009] Drawing 2 shows the internal structure of the generation-of-electrical-energy cell in the conventional solid acid ghost mold fuel cell, and signs 2 are [a solid electrolyte layer and the sign 4 of an air electrode layer and a sign 3] fuel electrode layers among drawing. In the former, the generation-of-electrical-energy cell 1 of 3 layer structures which formed the direct air electrode layer 2 and the fuel electrode layer 4 on the solid electrolyte layer 3 as shown in this Fig. is common.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, although the generation-of-electrical-energy property (current-electrical-potential-difference-power property) which was excellent in the short-term generation-of-electrical-energy trial is acquired if it is in the generation-of-electrical-energy cel 1 of the above-mentioned structure, the cracking resistance (crack) of the generation-of-electrical-energy cel at the time of a generation of electrical energy, the generation-of-electrical-energy performance degradation in a long-term generation-of-electrical-energy trial, etc. pose a problem. It is thought that the crack of a generation-of-electrical-energy cel has the large place depended on the thermal stress produced in the temperature distribution in the cel in the case of a generation of electrical energy (at the time of a temperature up), and it originates in using the very thin ceramic material whose thickness is about 200 micrometers as a solid electrolyte layer. Moreover, about degradation of a generation-of-electrical-energy property, the exfoliation phenomenon of an electrode layer (especially fuel electrode layer 4), the counter diffusion of the metallic element between the solid electrolyte layer 3 and an electrode layer, etc. are respectively considered to be the main causes with the solid electrolyte layer 3.

[0011] In the case of the solid acid ghost mold fuel cell, to have the endurance of at least 40,000 - 50,000 hours in the generation-of-electrical-energy cel with which practical use is presented is needed, but conventionally which is shown in drawing 2 , in the case of the generation-of-electrical-energy cel 1 of structure, even if long, degradation of a generation-of-electrical-energy property is accepted in the durability test of about 100 hours, and many problems which should be conquered still more are left behind to utilization.

[0012] This invention aims at offering a solid acid ghost mold fuel cell with the high endurance which aimed at cracking-resistant improvement in a generation-of-electrical-energy cel, and improvement in the peeling resistance of a solid electrolyte layer and a fuel electrode layer in view of the above-mentioned conventional trouble.

[0013]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention according to claim 1 is set to a solid acid ghost mold fuel cell equipped with the generation-of-electrical-energy cel (1) which allotted and constituted the fuel electrode layer (4) and the air electrode layer (2) to both sides of a solid electrolyte layer (3). The interlayer (5 5) who changes with an oxide ion conductor or an electronic-oxide ion mixed conductor is formed in both sides of said solid electrolyte layer (3), and it is characterized by considering as the structure of applying compressive stress beforehand from both sides of the solid electrolyte layer (3) concerned.

[0014] Moreover, said interlayer (5 5) is characterized by this invention according to claim 2 changing by CeSmO₂ (samarium addition Seria) in a solid acid ghost mold fuel cell according to claim 1.

[0015] Moreover, in the solid acid ghost mold fuel cell according to claim 1 or 2, after this

invention according to claim 3 forms an interlayer in both sides of said solid electrolyte layer (3), it is characterized by forming said air electrode layer (2) and said fuel electrode layer (4).

[0016] With the above-mentioned configuration, in order for compressive stress to join both sides of a solid electrolyte layer (3) equally, while a solid electrolyte layer (3) is strengthened by contraction operation of the interlayer at the time of electrolyte layer baking (5) and the crack of a generation-of-electrical-energy cel (1) is prevented according to it, the contact nature of a solid electrolyte layer (3) and each electrode layer improves by existence of an interlayer (5), and the peeling resistance of a solid electrolyte layer (3) and a fuel electrode layer (4) is improved especially.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, 1 operation gestalt of this invention is explained based on drawing 1. Drawing 1 is the sectional view showing the structure of a generation-of-electrical-energy cel where this invention was applied.

[0018] As shown in drawing 1, the generation-of-electrical-energy cel 1 of this operation gestalt consists of an air electrode layer 2, a solid electrolyte layer 3, and a fuel electrode layer 4, and said air electrode layer 2 and said fuel electrode layer 4 are arranged in the both sides, respectively so that the solid electrolyte layer 3 may be put.

[0019] here -- an air electrode layer 2 -- LaMnO_3 and LaCoO_3 etc. -- constituted, the solid electrolyte layer 3 consists of fully stabilized zirconia (YSZ) which added yttria, and the fuel electrode layer 4 consists of cermets, such as metals, such as nickel and Co, or nickel-YSZ, and Co-YSZ, etc. Moreover, the structure of this solid electrolyte layer 4 is different from the conventional type shown in drawing 2, and the interlayers 5 and 5 of given thickness are formed in those both sides, i.e., the interface by the side of the air electrode layer of the solid electrolyte layer 4, and the interface by the side of a fuel electrode layer. As these interlayers' 5 and 5 ingredient, an oxide ion conductor or an electronic-oxide ion mixed conductor is suitable, and CeSmO_2 (samarium addition Seria) is used with this operation gestalt.

[0020] It is necessary to carry out the temperature up of the interior of a battery module to predetermined temperature in the so-called fixed electrolyte type of fuel cell at the time of starting (at the time of generation-of-electrical-energy initiation). As mentioned already, the operating temperature of an elevated-temperature actuation mold becomes 700-degree-C order also with 1000-degree-C order and a low-temperature actuation mold, and, in any case, the generation-of-electrical-energy cel itself will be exposed to the bottom of hot environments. For this reason, temperature distribution sometimes arise in a generation-of-electrical-energy cel side, and a cracking crack (crack) arises in a generation-of-electrical-energy cel (solid electrolyte layer 4) in the thermal stress in that case.

[0021] By the way, generally, a ceramic ingredient has the property which a crack tends to produce, when it pulls on a front face and the force is added. Therefore, the reinforcement of an ingredient can be improved several times by making the condition of having applied

compressive stress to the front face beforehand from a ceramic member which requires especially endurance.

[0022] This invention is what paid its attention to the strengthening structure of such ceramic material, and as it forms interlayers 5 and 5 in both sides of the solid electrolyte layer 3 as described above, and it applies compressive stress to the solid electrolyte 3 concerned beforehand, it strengthens the solid electrolyte layer 3.

[0023] It is CeSmO₂ by screen printing etc. to both sides of the green sheet fabricated with this operation gestalt in the shape of sheet metal by the doctor blade method etc. in the manufacture process of the generation of electrical energy cel 1 when forming the electrolyte layer 3. It is applied and baking is performed after that. The solid electrolyte layer 3 in the condition that compressive stress was equally applied to both sides from the outside according to the difference of the rate of a heat shrink of the solid electrolyte layer 3 at the time of this baking and an interlayer 5 can be fabricated, thereby, the reinforcement of the fixed electrolyte layer 3 can improve sharply, and the crack of the generation of electrical energy cel 1 by the temperature up at the time of a generation of electrical energy etc. can be prevented now. In addition, let contraction be a CeSmO₂ > electrolyte layer. Said air electrode layer 2 and said fuel electrode layer 4 will be formed so that the solid electrolyte layer 3 which formed interlayers 5 and 5 in both sides through spreading / baking stroke of the fuel electrode ingredient by screen printing etc. and spreading / baking stroke of an air pole ingredient may be put after baking of a solid electrolyte layer.

[0024] Moreover, with the above-mentioned configuration, in addition to the improvement effectiveness in on the strength of the solid electrolyte layer 3, the contact nature of the solid electrolyte layer 3, and an air electrode layer 2 and a fuel electrode layer 4 improves, and the peeling resistance of the solid electrolyte layer 3 and each electrode layer is improved according to the precise structure which interlayers 5 and 5 have. In addition, CeSmO₂ By using it and giving an interlayer 5 electronic conduction nature, the contact resistance of an interface part can be reduced and the generating efficiency of the generation of electrical energy cel 1 can be improved.

[0025] Moreover, if an interlayer 5 is too thin, compressive stress will decrease, sufficient improvement in on the strength will not be obtained, but when too thick on the contrary, the resistance loss in an interlayer will increase. Therefore, it is necessary to set up an interlayer's 5 thickness in consideration of the field of the improvement in on the strength, and both sides of resistance loss.

[0026]

[Effect of the Invention] Since it considered as the structure which forms an interlayer in both sides of a solid electrolyte layer according to this invention as explained above, while both sides of a solid electrolyte layer will be equally joined by compressive stress and the cracking resistance of a generation of electrical energy cel improves by this, the peeling resistance of a solid electrolyte layer and a fuel electrode layer is also improved, and, therefore, the endurance of a solid acid ghost mold fuel cell improves.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view showing the structure of a generation-of-electrical-energy cel where this invention was applied.

[Drawing 2] The sectional view showing the structure of the conventional generation-of-electrical-energy cel.

[Description of Notations]

1 Generation-of-Electrical-Energy Cel

2 Air Electrode Layer

3 Solid Electrolyte Layer

4 Fuel Electrode Layer

5 Interlayer

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-263996
(P2003-263996A)

(43) 公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	K 5 H 0 2 6
8/12		8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2002-65127(P2002-65127)

(22) 出願日 平成14年3月11日 (2002.3.11)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(71) 出願人 000156938

関西電力株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号

(72) 発明者 山田 喬

茨城県那珂郡那珂町向山1002-14 三菱マ
テリアル株式会社総合研究所那珂研究セン
ター内

(74) 代理人 100096862

弁理士 清水 千春 (外1名)

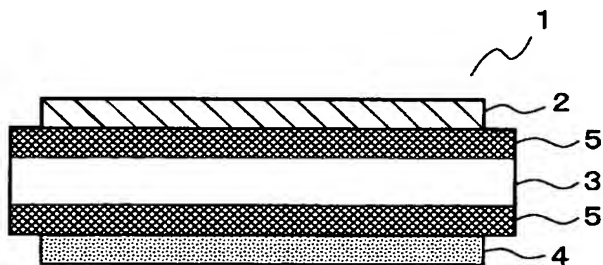
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 固体酸化物型燃料電池の耐久性を向上する。

【解決手段】 固体電解質層3の両面に燃料極層4と空気極層2を配して構成した発電セル1を備える固体酸化物型燃料電池において、前記固体電解質層3の両面に、酸化物イオン伝導体または電子-酸化物イオン混合伝導体で成る中間層5、5を形成する。上記固体電解質層3の構造により、固体電解質層3の焼成時にその両面に前記中間層5、5の収縮による均等な圧縮応力が加わることになる。これにより固体電解質層3が強化されて発電セル1の割れが防止されると共に、固体電解質層4と燃料極層4の耐剥離性も改善されるため、固体酸化物型燃料電池の耐久性が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質層（3）の両面に燃料極層（4）と空気極層（2）を配して構成した発電セル（1）を備える固体酸化物型燃料電池において、前記固体電解質層（3）の両面に酸化物イオン伝導体または電子-酸化物イオン混合伝導体で成る中間層（5、5）を形成し、当該固体電解質層（3）の両面より予め圧縮応力を加えておく構造とすることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

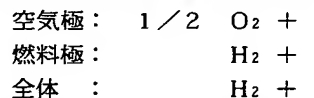
【請求項 2】 前記中間層（5、5）は、（Ce、Sm）O₂（サマリウム添加セリア）で成ることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 3】 前記固体電解質層（3）の両面に中間層を形成した後、前記空気極層（2）および前記燃料極層（4）が形成されることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 の何れかに記載の固体酸化物型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質層の両面に燃料極層と空気極層を配して構成した固体酸化物型燃料電池に関し、特に、固体酸化物型燃料電池の耐久性



【0005】固体電解質層は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気を直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な構造となっている。この固体電解質層は、酸化物イオン伝導性が高く、空気極側の酸化性雰囲気から燃料極側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で、熱衝撃に強い材料から構成する必要がある、かかる要件を満たす材料として、イットリアを添加した安定化ジルコニア（YSZ）が一般的に使用されている。

【0006】一方、電極である空気極（カソード）層と燃料極（アノード）層はいずれも電子伝導性の高い材料から構成する必要がある。空気極材料は、700℃前後の高温の酸化性雰囲気中で化学的に安定でなければならないため、金属は不適當であり、電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物材料、具体的には LaMnO₃ もしくは LaCoO₃、または、これらの La の一部を Sr、Ca 等に置換した固溶体が一般に使用されている。また、燃料極材料は、Ni、Co などの金属、或いは Ni-YSZ、Co-YSZ 等のサーメットが一般的である。

【0007】固体酸化物型燃料電池には、1000℃前後の高温で動作させる高温作動型のものと、700℃前後の低温で動作させる低温作動型のものがある。低温作動型の固体酸化物型燃料電池は、例えば電解質であるイットリアを添加した安定化ジルコニア（YSZ）の厚さを極力薄くすることにより、電解質の抵抗を低くし

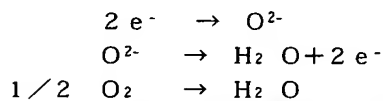
向上に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化物イオン伝導体からなる固体電解質層を空気極層（酸化剤極層）と燃料極層との間に挟んだ積層構造を持つ固体電解質型燃料電池は、第三世代の発電用燃料電池として開発が進んでいる。固体電解質型燃料電池では、空気極側に酸素（空気）が、燃料極側には燃料ガス（H₂、CO 等）が供給される。空気極と燃料極は、ガスが固体電解質との界面に到達することができるように、いずれも多孔質とされている。

【0003】空気極側に供給された酸素は、空気極層内の気孔を通して固体電解質層との界面近傍に到達し、この部分で、空気極から電子を受け取って酸化物イオン（O²⁻）にイオン化される。この酸化物イオンは、燃料極の方向に向かって固体電解質層内を拡散移動する。燃料極との界面近傍に到達した酸化物イオンは、この部分で、燃料ガスと反応して反応生成物（H₂O、CO₂ 等）を生じ、燃料極に電子を放出する。

【0004】燃料に水素を用いた場合の電極反応は次のようになる。



て、低温でも燃料電池として発電するように改良された発電セルを使用する。

【0008】このように、上記固体電解質層の素材等については従来より多くの研究が成され、発電セルについても様々な改良が成されながら現在に至っている。

【0009】図 2 は、従来の固体酸化物型燃料電池における発電セルの内部構造を示しており、図中、符号 2 は空気極層、符号 3 は固体電解質層、符号 4 は燃料極層である。従来では、本図に示すように固体電解質層 3 上に直接空気極層 2 と燃料極層 4 を形成した三層構造の発電セル 1 が一般的である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記構造の発電セル 1 にあつては、短期発電試験において優れた発電特性（電流-電圧-電力特性）が得られているが、発電時の発電セルの耐割れ性（クラック）や長期発電試験における発電性能の低下等が問題となっている。発電セルのクラックは、発電の際（昇温時）のセル内の温度分布で生ずる熱応力によるところが大きく、固体電解質層として厚さが約 200 μm 程度の極めて薄いセラミックス材を使用することに起因していると考えられる。また、発電特性の劣化については、固体電解質層 3 と各々電極層（特に燃料極層 4）の剥離現象や、固体電解質層 3 と電極層間における金属元素の相互拡散等が主な原因と考えられている。

【0011】固体酸化物型燃料電池の場合、実用に供す

る発電セルでは、少なくとも4～5万時間の耐久性を有することが必要とされているが、図2に示す従来構造の発電セル1の場合は長くても100時間程度の耐久試験で発電特性の劣化が認められ、実用化にはまだまだ克服すべき問題が多数残されている。

【0012】本発明は、上記した従来の問題点に鑑み、発電セルの耐割れ性の向上や固体電解質層と燃料極層の耐剥離性の向上を図った耐久性の高い固体酸化物型燃料電池を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1に記載の本発明は、固体電解質層(3)の両面に燃料極層(4)と空気極層(2)を配して構成した発電セル

(1)を備える固体酸化物型燃料電池において、前記固体電解質層(3)の両面に酸化物イオン伝導体または電子-酸化物イオン混合伝導体で成る中間層(5、5)を形成し、当該固体電解質層(3)の両面より予め圧縮応力を加えておく構造とすることを特徴としている。

【0014】また、請求項2に記載の本発明は、請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池において、前記中間層(5、5)は、CeSmO₂(サマリウム添加セリア)で成ることを特徴としている。

【0015】また、請求項3に記載の本発明は、請求項1または請求項2に記載の固体酸化物型燃料電池において、前記固体電解質層(3)の両面に中間層を形成した後、前記空気極層(2)および前記燃料極層(4)が形成されることを特徴としている。

【0016】上記構成では、電解質層焼成時の中間層(5)の収縮作用により、固体電解質層(3)の両面に均等に圧縮応力が加わるため、固体電解質層(3)が強化されて発電セル(1)の割れが防止されると共に、中間層(5)の存在により固体電解質層(3)と各極層との接触性が向上し、特に、固体電解質層(3)と燃料極層(4)との耐剥離性が改善される。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、図1に基づいて本発明の一実施形態を説明する。図1は本発明が適用された発電セルの構造を示す断面図である。

【0018】図1に示すように、本実施形態の発電セル1は、空気極層2と固体電解質層3と燃料極層4で構成されており、固体電解質層3を挟み込むようにその両面に前記空気極層2と前記燃料極層4がそれぞれ配設されている。

【0019】ここで、空気極層2はLaMnO₃、LaCoO₃等で構成され、固体電解質層3はイットリアを添加した安定化ジルコニア(YSZ)等で構成され、燃料極層4はNi、Co等の金属あるいはNi-YSZ、Co-YSZ等のサーメット等で構成されている。また、この固体電解質層4の構造は図2に示す従来型と相違し、その両面、即ち、固体電解質層4の空気極層側の

界面および燃料極層側の界面に所定厚の中間層5、5が形成されている。この中間層5、5の材料としては、酸化物イオン伝導体または電子-酸化物イオン混合伝導体が好適であり、本実施形態ではCeSmO₂(サマリウム添加セリア)が使用されている。

【0020】いわゆる、固定電解質型の燃料電池では、起動時(発電開始時)に電池モジュール内部を所定の温度まで昇温する必要がある。既述したように、高温作動型の運転温度は1000℃前後、低温作動型でも700℃前後となり、何れの場合も発電セル自体が高温環境下に晒されることになる。このため、時として発電セル面に温度分布が生じ、その際の熱応力で発電セル(固体電解質層4)にヒビ割れ(クラック)が生じる。

【0021】ところで、一般的にセラミックス材料は表面に引っ張り力が加わった時に割れが生じ易い性質がある。従って、特に耐久性を要するようなセラミックス部材では、予めその表面に圧縮応力を加えた状態を作っておくことにより、材料の強度を数倍向上することができる。

【0022】本発明は、このようなセラミックス材の強化構造に着目したもので、上記したように固体電解質層3の両面に中間層5、5を形成し、当該固体電解質層3に予め圧縮応力を加えておくようにして、固体電解質層3の強化を図るものである。

【0023】本実施形態では、発電セル1の製造過程において、電解質層3を形成する際、例えば、ドクターブレード法等によって薄板状に成形されたグリーンシート of 両面にスクリーン印刷法等によりCeSmO₂が塗布され、その後、焼成が行われる。この焼成時の固体電解質層3と中間層5の熱収縮率の差によって両面に外側から均等に圧縮応力が加えられた状態の固体電解質層3を成形することができ、これにより、固定電解質層3の強度が大幅に向上し、発電時の昇温等による発電セル1のクラックを防止することができるようになる。尚、収縮率はCeSmO₂>電解質層とされる。固体電解質層の焼成後、スクリーン印刷法等による燃料極材料の塗布・焼成行程、および空気極材料の塗布・焼成行程を経て両面に中間層5、5を形成した固体電解質層3を挟み込むように、前記空気極層2と前記燃料極層4が形成されることになる。

【0024】また、上記構成では、固体電解質層3の強度向上効果に加え、中間層5、5の持つ緻密構造によって固体電解質層3と空気極層2や燃料極層4との接触性が向上し、固体電解質層3と各極層との耐剥離性が改善される。加えて、CeSmO₂を使用して中間層5に電子伝導性を持たせることにより、界面部分の接触抵抗を低減し、発電セル1の発電効率を向上することができる。

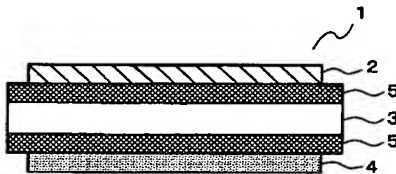
【0025】また、中間層5は、薄すぎると圧縮応力が少なくなり十分な強度向上が得られず、反対に厚すぎると

と中間層での抵抗損が増大することになる。従って、中間層 5 の厚さは強度向上の面と抵抗損の両面を考慮して設定する必要がある。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、固体電解質層の両面に中間層を形成する構造としたので、固体電解質層の両面に均等に圧縮応力が加わり、これにより発電セルの耐割れ性が向上すると共に、固体電解質層と燃料極層の耐剥離性も改善され、よって、固体酸化物型燃料電池の耐久性が向上する。

【図 1】



【図面の簡単な説明】

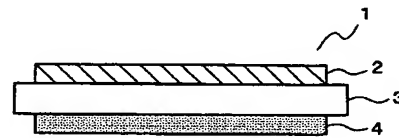
【図 1】本発明が適用された発電セルの構造を示す断面図。

【図 2】従来の発電セルの構造を示す断面図。

【符号の説明】

- 1 発電セル
- 2 空気極層
- 3 固体電解質層
- 4 燃料極層
- 5 中間層

【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 星野 孝二
茨城県那珂郡那珂町向山1002-14 三菱マ
テリアル株式会社総合研究所那珂研究セン
ター内

(72)発明者 稲垣 亨
大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番22号
関西電力株式会社内

(72)発明者 吉田 洋之
大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番22号
関西電力株式会社内

(72)発明者 佐々木 常久
大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番22号
関西電力株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB01 BB04 EE13